

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261954

(P2001-261954A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl.
 C 0 8 L 67/06
 C 0 8 K 3/22
 7/22

識別記号

F I
 C 0 8 L 67/06
 C 0 8 K 3/22
 7/22

マーク (参考)
 4 J 0 0 2

(21) 出願番号 特願2000-70607(P2000-70607)
 (22) 出願日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(71) 出願人 000187068
 昭和高分子株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
 (72) 発明者 山根 那夫
 兵庫県揖保郡太子町太田1982-6
 (72) 発明者 松原 珍
 兵庫県姫路市東今宿3-3-7 マリッヂ
 今宿303
 (72) 発明者 山本 哲
 兵庫県朝来市龍野町日山16
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曽我 道臣 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来の難燃性不飽和ポリエステル組成物が有する難燃性、寸法精度、耐熱性、機械的強度、成形性等の優れた特性を保持したまま、低比重化が達成された難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤1.0～0重量部に対して無機充填材として水酸化アルミニウム3.0～0重量部以上及び中空フィラー3.0～7.0重量部を含むことを特徴とする難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100重量部に対して無機充填材として水酸化アルミニウム300重量部以上及び中空フィラー30～70重量部を含むことを特徴とする難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 中空フィラーの耐圧強度が 2100×10^4 N/m²以上であり、かつ真比重が0.3～0.6の範囲にある請求項1に記載の難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、本発明は成形品比重が1.6以下であながら難燃性を有し、かつ寸法精度、耐熱性、機械的強度、成形性にすぐれた難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、難燃性の不飽和ポリエステル樹脂組成物(パルクモールディングコンパウンド)はその優れた寸法精度、難燃性、耐熱性、機械的強度、成形性によりO/A機器、事務機器のシャーシ等、寸法精度が厳しく難燃性が必要とされる分野に広く用いられている。

【0003】 しかしながら、従来の難燃性不飽和ポリエステル樹脂組成物は寸法精度、難燃性、機械的強度、耐熱性に優れた成形物を硬化成形により得られる一方で、これらの優れた特性を保つための無機充填材及び繊維補強材の含有量から成形物比重が高くなるという問題点が見られた。また、熱可塑性樹脂に比べても成形物比重が高くなる事から、これまで利用範囲が制限されてきた。一般のHBグレードBMCにおいては、中空フィラーを自由に添加できるため、容易に低比重化が可能であるが、難燃性BMCにおいては、ある一定量の水酸化アルミニウムの添加が必要であるので低比重化が困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の難燃性不飽和ポリエ斯特ル組成物が有する難燃性、寸法精度、耐熱性、機械的強度、成形性等の優れた特性を保持したまま、低比重化が達成された難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の目的を達成せんがため、観察研究を重ねた結果、不飽和ポリエステル樹脂に水酸化アルミニウムと中空フィラーを特定の割合で添加することにより、比重が小さく、かつ優れた難燃性、寸法精度、耐熱性、機械的強度、成形性を有する不飽和ポリエステル樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100重量部に対して無機充填材として水酸化アルミニウム300重量部以上及び中空フィラー30～70重量部を含むことを特徴とする難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、中空フィラーの耐圧強度が 2100×10^4 N/m²以上であり、かつ真比重が0.3～0.6の範囲にある前記の難燃性低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

10 【0007】 本発明に用いる不飽和ポリエステル樹脂について、その種類は特に限定されるものではない。多価アルコールと不飽和多塩基酸および飽和多塩基酸を重縮合させたもので、通常成形材料として使用されているものであれば、適宜ものを用いることができる。また不飽和ポリエステルの一部としてビニルエステル樹脂、ジアリルフルケート樹脂をブレンドしてもよい。

【0008】 不飽和ポリエステルを形成する多価アルコールとしては、例えばエチレン glycole、プロピレン glycole、ジプロピレン glycole、トリエチレン glycole、ベンタエン glycole、ヘキサンジ glycole、ネオベンタングlycole、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールA、グリセリン等が示される。

【0009】 不飽和多塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコラ酸、イタコラ酸等が、また飽和多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等が例示される。

【0010】 架橋剤については、上記の不飽和ポリエステルと重合可能な重合性二重結合を有しているものであれば適宜ものを用いることができる。このようなものとしては、例えばスチレンモノマー、ジアリルフルケートモノマー、ジアリルフルケートブレボリマー、メタクリル酸メチル、トリアリルイソシアヌレート等が例示される。その使用量は不飽和ポリエステルおよび架橋剤100重量部中25～70重量部、好ましくは35～65重量部である。

【0011】 本発明に用いる無機充填材は、水酸化アルミニウムであり、その形状等特に制限はないが平均粒径1.8μm～5.0μmのものが望ましい。1.8μm未満であると粘度が高くなり、製造ができず、5.0μmを超えると材料の流动性が悪く、成形性が悪くなる。望ましくは粒度分布がブロードなピークのものが高充填化にはよい。

【0012】 水酸化アルミニウムの配合量は、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100重量部に対して300重量部以上とするのがよい。配合量が300重量部より少ないと難燃性が付与されない。好ましくは、不飽和ポ

リエスチル樹脂及び架橋剤100重量部に対して350～450重量部配合されるのがよい。

【0013】その他の無機充填材として炭酸カルシウム、ラクストナイト、クレー、タルク、マイカ、無水ケイ酸等の粉未状物が必要に応じて用いることができるが、その配合割合は、無機充填剤全体に対し、10重量%未満が望ましい。

【0014】本発明で使用される中空フィラーとしては、特に制限はなく、ガラスパーラー、シリカパーラー、アルミナパーラー等を示すことができる。中空フィラーの性状としては、耐圧強度 $2100 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 以上で直比重が0.3～0.6の範囲のものが好ましい。さらに好ましくは、耐圧強度 $2100 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ～ $3500 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ であり、かつ直比重が0.3～0.5、5.5の範囲のものがよい。耐圧強度が $2100 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 未満であると製造時、成形時に破壊され成形品比重が小さくなる。直比重が0.3未満であると粘度が上昇するため水酸化アルミニウムの添加量を減らすこととなり難燃性が付与できなくなり、また、成形性が悪くなることがある。逆に直比重が0.6を超えると比重が小さくなくなる傾向がある。

【0015】中空フィラーの配合量としては、不飽和ポリエスチル樹脂及び架橋剤100重量部に対して対して3.0～7.0重量部とするのがよい。7.0重量部を超えると粘度が上昇するため水酸化アルミニウムの添加量を減らすこととなり難燃性が付与できず、また成形性の点で不都合が生じる。逆に3.0重量部より少ない場合は得られる成形物の比重が高くなる。好ましい配合量は、4.0～6.0重量部である。

【0016】本発明においては、上記の各成分に加えて、低収縮剤、硬化剤、離型剤、増粘剤、繊維強化材、顔料等を必要に応じて用いることができる。また、水酸化アルミニウムを300重量部以上添加し、中空フィラーの添加が困難な場合は必要に応じて減粘剤を用いることができる。

【0017】低収縮剤としてはボリスチレン、ボリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、飽和ポリエスチル、ステレン-ブタジエン系ゴム等低収縮剤として一般に使用されている熱可塑性ポリマーを一種または二種以上使用することができる。

【0018】硬化剤は、例えば過酸化物の中から適宜などを用いることができる。例えばt-ブチラーオキシオクトエート、ベンジルバーオキサイド、1,1-ジチーフチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルバーオキシソロビロリカルボネート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ジクミルバーオキサイド、ジモーブチルバーオキサイド等を例示することができる。

【0019】離型剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン

酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、カルナバワックス等を適宜配合で使用することができる。

【0020】増粘剤としては炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等の金属化合物およびイソシアネート化合物が例示される。増粘剤は必ずしも使用しなくともよい。

【0021】繊維強化材としては繊維長1.5～2.5mm程度に切断したショップドストランドガラスが用いられる。またハブド繊維、テトロン（登録商標）繊維、ビニコーン繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、ワラストライ等の有機無機繊維を使用することができる。

【0022】以上のような成分によって構成される、本発明の難燃性低比重不飽和ポリエスチル樹脂組成物においては、その製造方法には格別の限定はないが、例えば圧縮成形、トランスター成形、射出成形等を採用し、所望の成形品を得ることができる。その成形品は比重1.6と低比重で優れた難燃性を示し、寸法精度、耐熱性、機械的強度等において優れたものを得る事ができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例、比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は下記例によって限定されるものではない。

【0024】（実施例1～10）表1に示す配合組成でそれぞれの配合成分を、双輪型ニードルを用いて混練し、不飽和ポリエスチル樹脂組成物を得た。ここで使用した不飽和ポリエスチルは、フマル酸/ブロビレン/グリコール/水素化ビスフェノールA=100モル/80モル/20モルの配合比の物で、架橋剤としてのステレンモノマー含有量が4.5重量%であった。

【0025】この組成物について成形収縮率、比重、難燃性、成形性、製造可否の評価を行った。試験、評価の方法は次の通りである。

【0026】（1）成形収縮率

JIS・K6911に規定される収縮円盤を、成形温度150°C、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行い、JIS・K6911に基づいて成形収縮率を算出した。

【0027】（2）比重

40 (2) - 1 圧縮成形品の比重

成形温度150°C、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形によりJIS・K6911に規定される収縮円盤を成形、試験片を切り出し、JIS・K6911に基づいて比重を測定した。

(2) - 2 射出成形品の比重

テストボックス（360×120×25mm、壁の厚み：長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm）を、成形温度160°C、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟工所製射出成形機NNT250PSCH700を用いて射出成形、試験片を切り出し、JIS・K6

9.1.1に基づいて比重を測定した。図1は、本試験に用いたテストボックスの平面図であり、図2は、図1のA-A'線の断面図である。

【0028】(3) 難燃性

UL9.4 (20mm垂直燃焼試験: 9.4V-O) に規定される試験片を、成形温度150°C、成形圧力1.0MPa、成形時間3分で圧縮成形を行ない、UL9.4 (20mm垂直燃焼試験: 9.4V-O) に基づいて難燃性の測定を行なった。評価方法は、表中の記号として、◎: 成形品厚さ1.2mm以下でV-O、○: 成形品厚さ3mm以下でV-O、×: 成形品厚さ3mm以上でV-OもしくはV-Oに達しないもの、△: 行なった。

【0029】(4) 成形性

上記の(2)-2射出成形品の比重の欄で説明したテス*

表 1

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7
半透明アリエクストル柄棒	55	55	55	55	55	55	55
ガラスフレンジウムセラミック	75	75	75	75	75	75	75
ガラスフレンジウムセラミック	3	3	3	3	3	2	3
水素ガスフレンジウム (透明度: 色見度: 8.0μm)	550	250	350	350	450	250	250
ガラスパルプ	55	50	70	50	50	—	—
(耐圧強度: 2300kgf/cm ² , 真比重: 0.45)	—	—	—	—	—	50	—
(耐圧強度: 2300kgf/cm ² , 真比重: 0.80)	—	—	—	—	—	50	—
(耐圧強度: 2300kgf/cm ² , 真比重: 0.60)	—	—	—	—	—	—	—
スラブラン機械部	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチャップ (5.0mm)	70	70	70	70	70	70	70
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2
成形品比重 (%)	0.92	0.90	-0.89	0.94	-0.81	0.90	0.90
成形品比重	正規参考品	1.55	1.45	1.45	1.45	1.45	1.55
	測定品	1.59	1.31	1.47	1.49	1.91	1.46
難燃性 ¹⁾	△	△	△	○	○	△	○
レベリング	○	○	○	○	○	○	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○
充満性	○	○	○	○	○	○	○
充満性 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—

【0032】

※ ※ 【表2】

表1(続表)

	実験例 8	実験例 9	実験例 10			
不飽和ポリエチレン樹脂	55	55	55			
ポリスチレン 4.0 ± 1% (密度 ¹⁾)	75	75	75			
ヒープチルバーベキシジンジエート	2	2	3			
水酸化アルミニウム (平均粒子径 8 μm)	350	300	350			
ガラスパルプ	50	30	—			
(ガラスパルプ 12%wt, 真比重 0.25)	—	—	50			
ガラスパルプ	—	—	50			
(ガラスパルプ 2000 × 10 ³ g/m ² , 真比重 0.72)	8	8	8			
スラブリ-樹脂成形	50	50	50			
ガラスチャップ (6. 0 mm)	2	2	2			
カーボンブラック	—	—	—			
成形量 (kg)	0.00	0.00	0.01			
成形品比重	1.43	1.36	1.37			
割れ品比重	1.47	1.36	1.30			
剛性	○	○	○			
成形性	△ベビング	○	○			
强度	○	○	○			
表面性	○	○	○			
耐候性	○	○	○			

1) 斜面含合量: 8.0 wt%

2) U.I. 9.4 - 20℃の耐候性試験: 9.4 V-0 に達成

3) 耐候性試験: 9.4 V-0 に達成

○ 成形品厚さ 1. 2mm 以下で V-0

○ 成形品厚さ 2. 0mm 以下で V-0

× 成形品厚さ 2. 0mm 以上で V-0 をもしくは V-0 に達しないもの

3) 記号に記載以外以下の通り

○ 常温耐候性

○ 強度

△ ベビング

× 表面性

○ 表面性

× 不飽和

× 不溶性

【0033】(比較例1～8) 比較例1～8は、実施例1～10と同様にして、表2に示す配合組成でそれぞれの配合成分を、双輪型ニードルを用いて混練し、不飽和ポリエチレン樹脂組成物を得、同様に成形取縮率、比重、難燃性、成形性、製造可否の評価を行った。

【0034】これらの測定評価の結果を表2に示した。表2から明らかなように、中空フィラーの配合量が上記の特定範囲外の不飽和ポリエチレン樹脂組成物では、成形性、難燃性が著しく悪化、適に不足した場合は成形品比重において満足したものが得られなかった。中空フィラ

* ラーの耐圧強度が上記の特定値未満である不飽和ポリエチレン樹脂組成物では、製造時、成形時に中空フィラーが破壊され成形品比重が大きくなり、配合量を増量した不飽和ポリエチレン樹脂組成物では難燃性において満足したもののが得られなかった。

【0035】水酸化アルミニウム配合量が、上記の特定部数から不足した不飽和ポリエチレン樹脂組成物では、難燃性が著しく悪化した。

30 【0036】

【表3】

表2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
不飽和ポリエチレン樹脂	55	55	55	55	55	55	55	55
ポリスチレン 4.0 ± 1% (密度 ¹⁾)	75	75	75	75	75	75	75	75
ヒープチルバーベキシジンジエート	2	3	3	3	3	3	3	3
水酸化アルミニウム (平均粒子径 8 μm)	350	250	300	270	250	250	250	250
ガラスパルプ	20	50	50	50	—	—	—	—
(ガラスパルプ 12%wt, 真比重 0.25)	—	—	—	—	50	70	100	100
ガラスパルプ	—	—	—	—	50	70	100	100
(ガラスパルプ 2000 × 10 ³ g/m ² , 真比重 0.72)	8	8	8	8	8	8	8	8
スラブリ-樹脂成形	50	70	70	70	70	70	70	70
ガラスチャップ (6. 0 mm)	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—
成形量 (kg)	0.00	—	-0.02	0.00	0.02	0.01	—	0.00
成形品比重	1.62	—	1.45	1.42	1.67	1.62	—	1.55
割れ品比重	1.68	—	1.48	1.45	1.70	1.66	—	1.56
剛性	○	—	○	×	○	○	—	×
成形性	△ベビング	—	△	○	○	○	—	×
强度	○	—	○	○	○	○	—	×
表面性	○	—	○	○	○	○	—	×
耐候性	○	—	○	○	○	○	—	×

【0037】

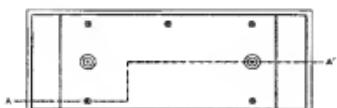
【発明の効果】本発明によれば、従来の難燃性不飽和ポリエチレン組成物が有する難燃性、寸法精度、耐熱性、機械的強度、成形性等の優れた特性を保持したまま、低※50

※比重化が削減された難燃性低比重不飽和ポリエチレン樹脂組成物が提供され、該組成物は、従来の技術では得られなかった低い比重と優れた難燃性、寸法精度が得られることから、OA機器、事務機器のシャーシ等、寸法精

度が激しく難燃性と軽量化が要求される分野に相まって有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 野中 里美
埼玉県児玉郡上里町七本木3501-5

F ターム(参考) 4J002 0F221 DE146 DE147 DJ007
DL007 FA107 FD016 FD017
FB136